

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-513742

(43) 公表日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 1 1 D 3/50		C 1 1 D 3/50
A 6 1 K 7/46	3 6 5	A 6 1 K 7/46 3 6 5
C 0 7 C 43/30		C 0 7 C 43/30
C 1 1 B 9/00		C 1 1 B 9/00 Q

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願平9-516575	(71) 出願人	ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー
(86) (22) 出願日	平成8年(1996)3月22日		アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、
(85) 翻訳文提出日	平成9年(1997)5月6日		ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 6 / 0 4 0 6 0		プラザ (番地なし)
(87) 国際公開番号	W O 9 7 / 3 4 9 8 6	(72) 発明者	マオ、フシアン クエン
(87) 国際公開日	平成9年(1997)9月25日		兵庫県神戸市東灘区住吉本町2丁目23番13号
		(72) 発明者	モレーリ、ジョセフ ポール
			アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、
			ホーウェル、アベニュー、541
		(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗剤組成物およびフレグランス前駆体の分配のための使用方法

(57) 【要約】

組成物の溶液中で洗浄された表面のpH減少への暴露時に加水分解し、それによって加水分解生成物の1種以上の特性であるフレグランスを放出する或るアセタールまたはケタールを含有する洗剤組成物。

【特許請求の範囲】

1. 残留フレグランスを洗剤の水溶液で洗浄された表面に付与するための洗剤組成物であって、

(a) アセタール、ケタール、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるプロフレグラント化合物（ただし、該プロフレグラントアセタールまたはケタールの親アルデヒド、ケトン、またはアルコールの少なくとも1つはフレグランス化合物であり、前記プロフレグラント化合物は

(i) 分子量少なくとも約350、

(ii) ClogP 少なくとも約4（ここで、ClogP は前記プロフレグラント化合物のオクタノール／水分配係数の10を底とする対数である）、および

(iii) プロフレグラント加水分解試験によってpH 0で測定した時の半減期60分未満を有する）、および

(b) 洗剤界面活性剤

を含み、20℃の蒸留水中の1%溶液として測定した時のpH少なくとも7を有することを特徴とする、洗剤組成物。

2. ClogP が少なくとも約6である、請求項1に記載の組成物。

3. プロフレグラント化合物の少なくとも1種の親アルコールがC₆~C₂₀飽和または不飽和、線状または分枝アルコール、および前記アルコールのアルコキシレート（ただし、アルコキシレート部分はエトキシ、プロポキシ、ブトキシおよびそれらの混合物から選ばれる1~約30個のアルコキシ基を含有する）からなる群から選ばれる、請求項2に記載の組成物。

4. プロフレグラント化合物がモノアセタールである、請求項2に記載の組成物。

5. アセタールがジゲラニルシトラールアセタール、ジ（ドデシル）シトラールアセタール、ジゲラニルバニリンアセタール、ジデシルヘキシルシンナムアルデヒドアセタール、ジデシルエチルシトラールアセタール、ジ（ドデシル）エチルシトラール、ジデシルアニスアルデヒドアセタール、ジ（フェニルエチル）

エチルバニリンアセタール、ジゲラニル p - t - ブシナールアセタール、ジデシルトリプラールアセタール、ジ (ドデシル) トリプラールアセタール、ジゲラニルデカナールアセタール、ジ (ドデシル) デカナールアセタール、ジシトロネリルラウラールアセタール、ジ (テトラデシル) ラウラールアセタール、ジ (オクタデシル) ヘリオナールアセタール、ジ (フェニルエチル) シトロネラールアセタール、ジ (3 - メチル - 5 - フェニルペンタノール) シトロネラールアセタール、ジ (フェニルヘキシル) イソシトラールアセタール、ジ (フェニルエチル) フロラロゾンアセタール、ジ (2 - エチルヘキシル) オクタナールアセタール、ジ (9 - デセニル) p - t - ブシナールアセタール、ジ (cis - 3 - ヘキセニル) メチルノニルアセトアルデヒドアセタールおよびジ (フェニルエチル) p - t - ブシナールアセタールからなる群から選ばれる、請求項 4 に記載の組成物。

6. プロフレグランド化合物がモノケタールである、請求項 2 に記載の組成物。

7. プロフレグランド化合物がジ (フェニルエチル) α - ヨノンケタール、ジ (ドデシル) α - ヨノンケタール、ジ (フェニルヘキシル) β - ヨノンケタール、ジ (シトロネリル) γ - メチルヨノンケタール、ジ (テトラデシル) γ - メチルヨノンケタール、ジデシルメチル β - ナフチルケタール、ジオクタデシル cis ジャスモンケタール、ジゲラニルダマセノンケタール、ジ (cis - 3 - ヘキセニル) メチルジヒドロジャスモネートケタール、ジ (ドデシル) メチルジヒドロジャスモネートケタール、ジデシルベンジルアセトンケタール、ジ (2 - エチルヘキシル) メチルアミルケタール、ジ (ドデシルオキシエチル) メチルアミル

ケタール、ジ (オクタデシル) カルボンケタール、およびジゲラニルゲラニルアセトンケタールからなる群から選ばれるケタールである、請求項 6 に記載の組成物。

8. 組成物が pH 約 8 ~ 約 12 を有する粒状洗剤であり且つプロフレグランド化合物が pH 0 で測定した時の半減期 1 分未満を有する、請求項 2 に記載の組成物。

9. プロフレグランド化合物が pH 2 で測定した時の半減期 1 分未満を有

する、請求項8に記載の組成物。

10. 組成物が液体洗剤であり且つプロフレグランス化合物がpH 0で測定した時の半減期60分未満およびpH 2で測定した時の半減期1分超を有する、請求項2に記載の組成物。

11. 組成物が洗剤界面活性剤0.5%~50%およびプロフレグランス0.001%~5%を含む、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

12. アセタール、ケタール、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるプロフレグランス化合物であって、該プロフレグランスアセタールまたはケタールの親アルデヒド、ケトン、またはアルコールの少なくとも1つはフレグランス化合物であり、前記プロフレグランス化合物は

(i) 分子量少なくとも約350、

(ii) ClogP 少なくとも約4 (ClogP は前記プロフレグランス化合物のオクタノール/水分配係数の10を底とする対数である)、および

(iii) プロフレグランス加水分解試験によってpH 0で測定した時の半減期60分未満

を有し、但し前記アセタールまたはケタールの前記親アルデヒド、ケトンまたはアルコールは

(a) C_6H_4 および C_6H_3 からなる群から選ばれる少なくとも1個の芳香

族部分を含有するアルデヒド、ケトンおよびアルコール (ただし、前記親アルデヒドまたはケトンは分子量少なくとも125を有する)、

(b) C_{11} ~ C_{20} 飽和、不飽和、芳香族、脂肪族線状および分枝鎖アルコールおよび1~約30個のアルコキシ基を含有する前記アルコールのアルコキシレート (前記アルコキシはエトキシ、プロポキシおよびブトキシおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる) からなる群から選ばれるモノアルコール、

(c) ポリヒドロキシアアルコール、および

(d) それらの混合物

からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことを特徴とするプロフレグランス化合物。

13. ジ(ドデシル)シトラールアセタール、ジゲラニルバニリンアセタール、ジデシルヘキシルシンナムアルデヒドアセタール、ジ(ドデシル)エチルシトラールアセタール、ジデシルアニスアルデヒドアセタール、ジ(フェニルエチル)エチルバニリンアセタール、ジゲラニルp-トープシナールアセタール、ジ(ドデシル)トリプラーアセタール、ジ(ドデシル)デカナールアセタール、ジ(テトラデシル)ラウラーアセタール、ジ(オクタデシル)ヘリオナールアセタール、ジ(3-メチル-5-フェニルペンタノール)シトロネラーアセタール、ジ(フェニルヘキシル)イソシトラールアセタール、ジ(フェニルエチル)フロラロゾンアセタール、ジ(9-デセニル)p-トープシナールアセタール、ジ(フェニルエチル)p-トープシナールアセタール、ジ(ドデシル) α -ヨノンケタール、ジ(フェニルヘキシル) β -ヨノンケタール、ジ(テトラデシル) γ -メチルヨノンケタール、ジオクタデシルcis ジャスモンケタール、ジ(ドデシル)メチルジヒドロジャスモネートケタール、ジデシルベンジルアセトンケタール、ジ(ドデシルオキシエチル)メチルアミルケタール、およびジ(オクタデシル)カルボンケタールからなる群から選ばれる、請求項12に記載の化合物。

14. (a) 表面を

(i) アセタール、ケタール、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるプロフレグランス化合物(ただし、該プロフレグランスアセタールまたはケタールの親アルデヒド、ケトン、またはアルコールの少なくとも1つはフレグランス化合物であり、前記プロフレグランス化合物は

(1) 分子量少なくとも約350、

(2) ClogP 少なくとも約4(ここで、ClogP は前記プロフレグランス化合物のオクタノール/水分配係数の10を底とする対数である)、および

(3) プロフレグランス加水分解試験によってpH 0で測定した時の半減期60分未満

を有する)、および

(ii) 洗剤界面活性剤

を含む洗剤組成物の水溶液（ただし、前記洗剤組成物は蒸留水中の1%溶液として測定した時のpH少なくとも7.1を有する）中で洗浄し、

（b）その後、前記表面を少なくとも0.1 pH単位のpHの減少にさらすことを特徴とする、残留フレグランスを洗浄表面に分配する方法。

15. 工程（b）におけるpHを少なくとも0.5単位だけpH 7.5以下に下げる、請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

洗剤組成物およびフレグランス前駆体の分配のための使用方法

技術分野

本発明は、アセタールまたはケタールプロフレグランス(pro-fragrance)化合物を含有する洗剤組成物およびこのような有機プロフレグランス化合物を前記組成物で洗浄された布類物品および他の表面に分配するための方法、および新規であると考えられる特定の好ましいプロフレグランス化合物に関する。より詳細には、本発明は、通常の洗剤成分の存在下で水性浴中において洗浄された表面からフレグランスの遅延された放出がある洗濯洗剤組成物に関する。このフレグランスは、表面が低いpH環境と接触している時、例えば、水、二酸化炭素ガス、湿り空気などと接触している時にフレグランス活性形で放出される。

背景技術

大抵の消費者は、香料入り洗濯製品を期待するようになり且つ洗濯された布地が心地よいフレグランスをも有することを期待するようになってきた。また、洗濯された布地が経時的に心地よいフレグランスを維持することが消費者によって望まれる。香料添加剤は、洗濯組成物を消費者により審美的に心地よくさせ、且つ、この香料は、心地よいフレグランスをそれで処理された布地に付与する場合がある。しかしながら、水性洗濯浴から布地上へ持ちこされる香料の量は、しばしば、わずかなものであり且つ布地上に長く保持されるものではない。加えて、香料分配系によっては、洗濯洗剤組成物中などのアルカリ性条件下で安定でないものがある。フレグランス物質は、しばしば、非常に高価であり且つ洗剤での効率的ではない使用および洗剤から布地への有効ではない分配は、消費者と洗剤製造業者との両者に高コスト化をもたらす。それゆえ、工業的に、特に持続性フレ

グランスの洗濯布地への提供の改善のために洗濯製品でのより効率的な有効なフレグランス分配が緊急に捜し求め続けられている。

アセタールおよびケタールは、香料製造法において以前から既知である。ステフェン・アークタンダー、「Perfume and Flavor Chemicals」、N. J. アークタンダー、1969参照。これらのものの大部分は、メチルおよびエチル型であ

り且つ分子量は、広く変化してもよい。例えば、アークタンダー・アブストラクトNo. 6、11、210、651、689、1697、1702、2480、2478参照。フェニルアセトアルデヒドジシトロネリルアセタール、分子量414.7である2478の場合には、アークタンダーは、「このアセタールは今日の香料製造法では實際上放棄され且つすたれていると言うことは誇張ではない」ことを報告している。フェニルアセトアルデヒドジゲラニルアセタールである2480の場合には、アークタンダーは、「タイトル物質が実質的な有利または独特のにおい型を提供するものではなく且つ今日アカデミックな興味を有しているに過ぎないと考えられることがある」ことを報告している。この後者の物質は、1992年にローズタール(ROSETAL)Aとして依然として商業上入手できた(カタログ、IFF)。本発明者等は、低分子量を有し且つC₆H₅部分を含有するアルデヒドのアセタール、例えば、ベンズアルデヒドおよびフェニルアセトアルデヒドのアセタールがプロフレグランス性洗剤形態で使用するのにあまり望ましいにおい特性を有していないという事実も見出した。香料での配合のために販売されているなお別の群の市販アセタールは、ジゲラニルアセタール、ジシトロネリルアセタールなどのウンデシレンアルデヒドのものである。本発明者等は、これらの物質もプロフレグランス性洗剤組成物で使用するのに余り望ましくないことを見出した。

カプセル化などの香料送達用の担体機構は、従来技術で教示されている。例えば、米国特許第5,188,753号明細書参照。

洗剤中の香料の放出を遅延させようとする初期の努力としては、チタネートエステル、ジルコネートエステルなどの或る有機金属化合物の使用が挙げられている。1974年11月19日発行のジャガーズ等の米国特許第3,849,326号明細書および1975年12月2日発行のジャガーズ等の米国特許第3,923,700号明細書参照。限定量のチタンまたはジルコニウムは、本発明のプロフレグラント(pro-fragrant)物質を合成するための触媒として有用であることができ且つ本発明と比較して微量で存在してもよい。しかしながら、有機金属チタンまたはジルコニウム化合物、または金属自体は、本発明のプロフレグラン

ト物質の必須成分ではない。

1995年1月3日発行のスフィス等の米国特許第5,378,468号明細書は、主張されるように「ボディ活性化」フレグランスを含むデオドラントスティックなどの特定の種類のパーソナルケア組成物を記載している。用語は、明らかに、フレグランスアルコールから誘導されるアセタールなどの物質が酸性pH条件下で加水分解することによってフレグランスを放出する既知の傾向を意味する。例えば、1976年1月13日発行のホフマンの米国特許第3,932,520号明細書参照。

布地上へのフレグランス物質の直接性(substantivity)に影響を及ぼす因子は、エスチャー等のJAOCs第31頁～第40頁(1994)に論じられている。

スフィス等によって記載の所定の潜在的なフレグランス物質としては、プロピレングリコールバニリンアセタールによって例証される特定のアセタールおよびケタールが挙げられる。例証の物質は、明らかに、フレグランスアルデヒドのむしろ親水性の短鎖アルコールまたはジオール誘導体であり且つ加水分解時に潜在的なフレグランス物質1モル当たりアルデヒド1モルをもたらす。本発明者等は、親水性アセタールまたはケタール物質、即ち、 ClogP 値(後述)4未満を有するものが洗濯洗剤組成物でせいぜい限定された有用性を有すると考えている。スフ

イス等の開発は、パーソナルケア製品ビヒクルを配合して透明なデオドラントスティックなどを生じるように設計されている。

洗剤用途の場合には、むしろ疎水性のプロフレグラント化合物を使用して洗浄液中の表面上への付着およびすすぎ時の洗浄表面上での保持を高めることが重要である。スフィス等においては、潜在的なフレグランス物質を含有する組成物は、基体(即ち、皮膚)に直接適用する。それゆえ、希釈、すすぎなどから生ずる付着の問題は、問題ではない。

より詳細には、デオドラントスティックなどと対照的に、洗濯洗剤は、希薄水性形で使用され且つプロフレグランスをミセル化でき、または可溶化できる合成

洗剤、ビルダー、酵素などの多数の洗剤補助剤を含有する。更に、洗剤補助剤および洗剤補助剤によって布地から変位された汚れを除去するために、後者は、洗浄後にすすがれる。すすぎは、付着された有用なプロフレグランス物質を除去する傾向がある。このように、洗剤補助剤と洗浄法それ自身の必須の工程との両方とも、すべてプロフレグランスの被洗浄布地への有効な分配に逆らって働く。更に、高効率プロフレグランス系は、洗濯目的で望まれる。多くの洗濯応用においては、加熱されたタンブル乾燥器具の使用は、適当な残留フレグランスを布類布地表面に分配するという問題を更に悪化させる。スフィス等は、これらの厳しい技術的問題および欠点の特性、並びに方法およびそれらを克服するための特定のプロフレグランスについて言及していない。

今や驚異的なことに、これらの問題は、特定の有機プロフレグランス型の選択によって予想外に克服できることが発見された。更に、これらのプロフレグランス型を選ぶ場合において、単純であるが有効な方法は、有効な分配のために成功裡に提供される。従って、本発明の目的は、このようなプロフレグランス型および対応洗剤組成物および方法の提供を包含する。本発明は、主として、布地の洗濯に関するが、本発明の組成物は、残留フレグランスを洗浄表面に付与すること

が望まれる時には、他の表面（例えば、硬質表面、例えば、フロア、壁、および皿類）の洗浄においても有用である。

ここで「プロフレグランス」なる用語とは、それ自体において芳香を放っても放たなくてもよいが、加水分解時に加水分解生成物の1種以上の特性である望ましいにおいを生じさせる化合物を意味する。勿論、プロフレグランス化合物の混合物も、プロフレグランスとみなすことができる。

発明の開示

本発明は、残留フレグランスを洗剤の水溶液で洗浄された表面に付与するための洗剤組成物であって、

(a) アセタール、ケタール、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるプロフレグランス化合物（該プロフレグランスアセタールまたはケタールの親アルデヒド、ケトン、またはアルコールの少なくとも1つはフレグランス化合物で

あり、前記プロフレグランス化合物は

- (i) 分子量少なくとも約350、
- (ii) CLogP 少なくとも約4、好ましくは約6以上、より好ましくは約10以上 (CLogP は前記プロフレグランス化合物のオクタノール／水分配係数の10を底とする対数である)、および
- (iii) プロフレグランス加水分解試験によってpH 0で測定した時の半減期60分未満を有する)、および

(b) 洗剤界面活性剤
を含み、以下に詳細に指摘のように、pH少なくとも7.1、一般に7.1～13、より典型的には約7.5～約12を有することを特徴とする洗剤組成物に関する。

また、本発明は、残留フレグランスを洗浄表面に分配する方法に関する。

ここですべての%、比率、および割合は、特に断らない限り、重量基準である。引用のすべての文書は、ここに参考文献として編入する。

発明を実施するための最良の形態

プロフレグランス

原料である化合物が少なくとも1種のフレグランス化合物を含むならば、本発明のプロフレグランスは、アセタール、ケタール、またはそれらの混合物である。アセタールおよびケタールは、一般に、アルコールとの組み合わせでアルデヒドまたはケトンから誘導できるとみなしてもよい。これらのアルデヒド、ケトンおよびアルコールは、ここでアセタールまたはケタールの「親」または「親化合物」と呼ばれる。本アセタールまたはケタールのいずれかの少なくとも1種の親は、フレグランス化合物である。追加的に、本組成物のプロフレグランス化合物は、下記の性質を有する：

- (i) 分子量少なくとも約350、
- (ii) CLogP 少なくとも約4 (好ましくは少なくとも6、より好ましくは少なくとも10 (CLogP は前記プロフレグランス化合物のオクタノール／水分配係数

の10を底とする対数である)、

(iii) プロフレグラント加水分解試験によってpH 0で測定した時の半減期60分未満。

これらのプロフレグランス化合物は、pH約7.1~13を有する洗剤製品の処方および貯蔵で遭遇するpH条件下およびこのような製品の溶液使用時に安定である。高分子量および疎水性のため、これらのプロフレグランス化合物は、洗濯液から布地上への合理的に良好な付着を与える。プロフレグラント化合物は、pHを下げる時に加水分解を受けやすいので、成分フレグランス化合物が付着される布地を下げられたpHにさえさらす時、例えば、すすぎ水、空気および湿度中に存在する時に、加水分解して成分フレグランス化合物を放出する。pHの低

下は、少なくとも0.1、好ましくは少なくとも約0.5単位であるべきである。好ましくは、pHは、少なくとも0.5単位だけpH 7.5以下、より好ましくは6.9以下に下げる。好ましくは、溶液〔その中で布地（または他の表面）が洗浄される〕は、アルカリ性である。

ここで重要な種類の好ましいアセタールは、下記の特性の両方：(a) 低分子量および(b) アルデヒド自体以外の置換基を有していないC₆H₅部分を含有することを有するもの以外の親アルデヒドから誘導されるものである。本目的にこのような比較的望ましくないアセタールは、ベンズアルデヒドおよびフェニルアセトアルデヒドから誘導されるものである。より好ましくは、本発明のアセタールは、芳香族部分を含む時には、分子量約125以上、より好ましくは約140以上を有する親アルデヒドから誘導されるであろう。

ここで別の重要な種類の好ましいアセタールは、フレグラントC₉以上不飽和アルデヒドおよびフレグラントまたは非フレグラントアルコール、特にC₆~C₂₀。(好ましくはC₁₁~C₂₀、より好ましくはC₁₄~C₁₈) 飽和または不飽和、線状または分枝脂肪族アルコール（洗剤アルコールと通称）から誘導されるものである。場合によって、前記アルコールは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはそれらの混合物1~30モルでアルコキシ化できる。前記基中の好ましいアルコールは、オキシアルコールおよびゲルベアルコールによって例示される

。芳香族または脂肪族アルコールは、使用できる。

或いは、余り望ましくはないが、他の疎水性非フレグラントアルコールは、本発明の精神および範囲内に残りながら、前記アルコールの代わりに使用してもよい。

より一般に、広範囲のアセタールおよびケタールは、本発明内に包含される。前記のように、アセタールおよびケタールは、アルデヒドまたはケトンおよびアルコール（それらの少なくとも1つはフレグランス化合物である）から誘導され

る。本アセタールおよびケタールに好適な親化合物である多くのフレグラントアルデヒド、ケトン、およびアルコールは、技術上既知である。例えば、フレグラント親化合物については前記のアークタンダーの編纂物参照。特定のフレグラント親アルデヒドとしては、限定するものではないが、下記の例が挙げられる：ヒドロアトロパアルデヒド、p-トープシナール、フロラロゾン(FloralozoneTM)、シク라마ール、トリプラール、ヘリオナール、ヘキシルケイ皮アルデヒド、バニリン、シトラール、シトロネラール、ドデカナール、デカナール、ヒドロキシシトロネラール、およびオクタナール。或いは、アルデヒドは、非フレグラントであることができる。非フレグラントアルデヒドとしては、1,4-テレフタルジカルボキシアアルデヒドまたは嵩高極性部分の組み込みによって低揮発性を有する他のアルデヒドが挙げられる。

ここで好適なフレグラント型の特定の親アルコールも、アークタンダーに与えられており且つそれらとしては、限定するものではないがフェニルエチルアルコール、ゲラニオール、ネロール、シトロネロール、リナロール、テトラヒドロリナロール、ジヒドロミルセノール、ジメチルカルビトール、9-デセン-1-オール、フェニルプロピルアルコール、フェニルヘキシルアルコール（フェノキサノールまたは3-メチル-5-フェニルペンタノール）、オシメノール、パッチョン、および2-(5,6,6-トリメチル-2-ノルボルニル)シクロヘキサノールが挙げられる。使用できる他の親アルコールとしては、エタノール、プロパノール、ブタノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、および2-エチルヘキサノールが挙げられる。非常に低いにおいを有する親アルコールま

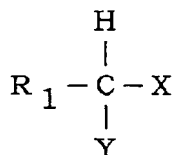
たは本質上非フレグラントであるアルコールとしては、ステアリルアルコールおよびベヘニルアルコールが挙げられる。前記のように、好ましい群のアルコールとしては、洗剤アルコールおよびそれらのアルコキシレートが挙げられる。

本発明のケトンも、広範囲で変化してもよい。本アセタールおよびケタールに

好適なフレグラントケトン親化合物としては、ベンジルアセトン、メチルジヒドロジャスモネート、メチルアミルケトン、メチルノニルケトン、カルボン、ゲラニルアセトン、 α -ヨノン、 β -ヨノン、 γ -メチルヨノン、ダマセノン、cis-ジャスモン、メチル- β -ナフチルケトンが挙げられる。他の好適なケトンとしては、ジケトン、例えば、2, 4-ペンタジオンが挙げられる。

多くの他の好適な親アルコール、アルデヒドおよびケトンは、IFF、フィルメニッヒ(Firmenich)、タカサゴ(Takasago)、H & R、ジボダンールール(Givaudan-Roure)、ドラゴコ(Dragoco)、アルドリッチ(Aldrich)、クエスト(Quest)などの香料会社から商業上得ることができる。

本発明で好適なアセタールは、下記の構造



を有する。

このようなアセタールは、フレグランスアルデヒド、フレグランスアルコール、または両方を分配するために使用できる。R₁およびHは、出発アルデヒドに由来する。親アルデヒドは、非アルコール親がフレグラントである時にフレグラントアルデヒドであり、またはフレグラントアルコールをアセタール構造に組み込む時にフレグラントまたは非フレグラントアルデヒドであることができる。好ましいアセタールとしては、R₁がC₈以上のアルキルまたはアルケニル部分からなるものが挙げられる。加えて、非フレグラントアルデヒドは、誘導化用の1個以上のアルデヒド官能基を含有でき、この場合には、アセタールは単量体または重合体のいずれかであることができる。重合体構造が使用できるが、ここで好ま

しいアセタールは、モノアセタールおよびジアセタール、最も好ましくはモノア

セタールである。本組成物は、場合によって、ヘミアセタールを包含できるが、ヘミアセタールは、定義によってここでアセタールではなく、必須のプロフレグランド成分としては使用できない。

一般に、本アセタールに組み込むフレグランドアルデヒドと非フレグランドアルデヒドとの両方とも、脂肪族、アリル系またはベンジル系であることができる。アルデヒドは、飽和、不飽和、線状、分枝、または環式であることができる。構造は、アルキル、アルケニル、またはアリール部分、並びに追加の官能基、例えば、アルコール、アミン、アミド、エステル、またはエーテルを包含できる。

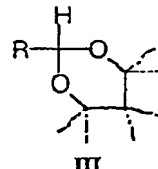
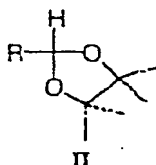
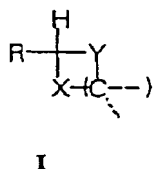
フレグランドアルデヒドをアセタールに組み込まない時に少なくとも1種のフレグランドアルコールを組み込むならば、前記一般構造中のXおよびYは、独立にフレグランドアルコールまたは非フレグランドアルコールのいずれかであることができるアルコールから誘導される可変アルコキシ部分を表わす。XおよびYは、同じか異なり、1種より多いフレグランドアルコールの送達を可能にすることができる。アルコールが非フレグランドアルコールである時には、 $C_6 \sim C_{20}$ アルコール、特に脂肪アルコール（場合によってエトキシ化、プロポキシ化またはブトキシ化によって変性してもよい）であることが好ましい。XおよびYは、単一のOH基を含有する単純なアルコールであることができ、または2個以上のOH基を含有するポリオール、より好ましくはジオールであることができる。ヘビーデューティー洗濯粒状物で特に有用である本発明のアセタールまたはケタールを生成するための親アルコールとして有用な好ましいポリオールとしては、5または6員環式アセタールまたはケタールを生成できないもの、例えば、1,4-ジメチロールシクロヘキサンまたは1,12-ジヒドロキシドデカンが挙げられる。

本発明のアセタールは、ポリオールを使用して生成する時に、1種以上のアルデヒドを誘導化する環式または非環式アセタールであることができる。一般に、

アルコールは、1個以上のアルコール基を有する飽和、不飽和、線状または分枝

アルキル、アルケニル、アルキルアリール、アルキルアルコキシレート誘導体であることができる。アルコールは、構造の一部としてアミン、アミド、エーテル、エステルなどの追加の官能性を含有してもよい。

より詳細には、ポリオールから誘導される本発明のアセタールは、環式または非環式であることができ且つ1種以上のアルデヒドを誘導化することによって1個以上のアセタール基を含有してもよい。この文脈で環式および非環式なる用語は、アセタールの部分XおよびYを結合する共有結合の有無を意味する。環式アセタールにおいては、以下の一般構造(I)で示すようなXおよびYは、典型的には、結合して2個以上の炭素($n \geq 2$)を有する環を形成できる。或る環式アセタールは、2個の炭素によって結合して、(II)に示すように5員ジオキソラン環を形成でき、または3個の炭素は、結合して(III)に示すように6員ジオキサン環を形成でき、より大きい環式アセタールも既知である。



本発明の洗濯組成物は、「非環式」と呼ばれる多くのアセタールを包含する。その理由は、部分XおよびYが環型のアセタールを形成するには共有結合しないからである。このような非環式アセタールは、一般に、それにも拘らず、R、XおよびYのいずれかに1個以上の環式部分を含有してもよい。本発明の液体洗剤組成物に特に好ましい多くのプロフレグラントアセタールは、非環式である。ヘビーデューティー液体洗濯(HDL)洗剤組成物の場合には、好ましい種類のプロフレグラントアセタールは、構造が脂肪族であるフレグラントアルデヒドか

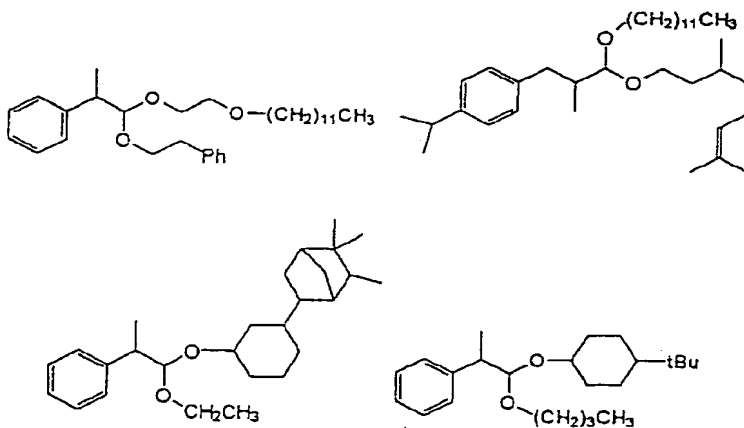
ら誘導される非環式ジアルキルアセタールである。これらのアセタールは、通常のHDL処方物で改善された安定性を示す。

ヘビーデューティー粒状洗剤(HDG)組成物の場合には、好ましい種類のアセタールは、フレグランスアルデヒドから誘導される非環式ジアルキルアセター

ルである。構造がアリル系またはベンジル系であるこのようなアセタールが、より好ましい。これらの物質は、より容易に加水分解して、少量で、より大きいにおい上の利益を与える。

特定の好ましいプロフレグラントアセタール化合物は、下記のものによって非限定的に例示される：ジゲラニルシトラールアセタール、ジ（ドデシル）シトラールアセタール、ジゲラニルバニリンアセタール、ジデシルヘキシルシンナムアルデヒドアセタール、ジデシルエチルシトラールアセタール、ジ（ドデシル）エチルシトラール、ジデシルアニスアルデヒドアセタール、ジ（フェニルエチル）エチルバニリンアセタール、ジゲラニル *p*-*t*-ブシナールアセタール、ジデシルトリプラールアセタール、ジ（ドデシル）トリプラールアセタール、ジゲラニルデカナールアセタール、ジ（ドデシル）デカナールアセタール、ジシトロネリラウラールアセタール、ジ（テトラデシル）ラウラールアセタール、ジ（オクタデシル）ヘリオナールアセタール、ジ（フェニルエチル）シトロネラールアセタール、ジ（3-メチル-5-フェニルペンタノール）シトロネラールアセタール、ジ（フェニルヘキシル）イソシトラールアセタール、ジ（フェニルエチル）フロラロゾンアセタール、ジ（2-エチルヘキシル）オクタナールアセタール、ジ（9-デセニル）*p*-*t*-ブシナールアセタール、ジ(*cis*-3-ヘキセニル)メチルノニルアセトアルデヒドアセタールおよびジ（フェニルエチル）*p*-*t*-ブシナールアセタール。

本発明の好ましい態様に配合する他のプロフレグラントアセタールは、式



のものである。

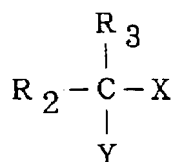
前記プロフレグラントアセタールは、脂肪（即ち、洗剤）アルコールおよび脂肪アルコールエトキシレートの包含などの構造的特徴をプロフレグラントアセタールに組み込むこと、並びにプロフレグラント混合アセタールの生成を例示する。

更に、ここで望ましい他のアセタールとしては、p-tert-ブシナールとイソホール (ISOFOL) または他の分枝洗剤アルコール (コンデア) とのアセタール；トリプラールと $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ 2モルとのアセタール；フロラロゾンとシェルから得ることができるネオドール (Neodol) 1-3 洗剤アルコール 2モルとのアセタール；エチルバニリンとペンタエリトリールとのジアセタール；ラウリルアルデヒドと 2-エチルヘキサノール 2モルとのアセタールが挙げられる。

追加的に、ここで好適なアセタールは、フレグランスアルデヒドとポリヒドロキシグルコシド（ポリヒドロキシアミドを含めて）との反応から誘導される環式アセタールである。好適なポリヒドロキシアミドの典型例としては、 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$ N-メチルグルカミドが挙げられる。WO 第 9, 206, 154 号明細書参照。

本発明の他の糖誘導アセタールまたはケタール親化合物としては、 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{18}$ N (3-メトキシプロピル) グルカミドなどの N-アルコキシポリヒドロキシ脂肪酸アミドが挙げられる。

より一般に、ここで好適なケタールは、前記アセタールを論ずる際に使用した構造原理と類似の構造原理を使用して製造できる。より詳細には、好適なケタールは、下記の構造を有する：



ケタールは、フレグランスケトン、フレグランスアルコール、またはを両方を送達するために使用できる。 R_2 および R_3 は親ケトンに由来し且つ同じか異なるこ

とができ、XおよびYはアルコールに由来する。少なくとも1種のフレグラントケトンにケタールに組み込むならば、組み込むアルコールは、フレグラントである必要はない。逆に、少なくとも1種のフレグラントアルコールを組み込む時には、ケトンは、非フレグラントであってもよい。非フレグラントケトンの組み込みの場合には、要するに、 $R_2 + R_3$ は8個以上の炭素を有することが好ましい。加えて、非フレグラントケトンは、1個以上のケトン官能基を含有でき且つこのような基はケタールが高分子であるように更に誘導化できる。ポリケタールはここで包含されるが、モノケタールおよびジケタールより好ましくない。モノケタールが最も好ましい。

例示のジケタールは、以下に示す：



(式中、 R' Oは香料アルコールに由来する)。

一般に、フレグラントケトンと非フレグラントケトンとの両方とも、脂肪族、アリル系またはベンジル系であることができる。ケトンは、飽和、不飽和、線状、分枝、または環式であることができる。 R_2 および R_3 としては、アルキル、アルケニル、またはアリアル部分並びに他の官能基、例えば、アミド、アミン、エーテル、またはエステルが挙げることができる。

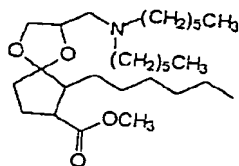
前記アセタールを定義する際に述べたように、ケタール用のXおよびYは、フレグラントアルコールまたは非フレグラントアルコールのいずれかであることができるアルコールから誘導されるアルコキシ基である。XおよびYは、同じか異なることができ、1種より多いフレグラントアルコールの送達を可能にすることができる。前記アセタールの場合と同様に、ケタールに好適な親アルコールとしては、 $C_6 \sim C_{20}$ (好ましくは $C_{11} \sim C_{20}$) アルコール、例えば、脂肪アルコールおよびそれらのエトキシ化、プロポキシ化およびブトキシ化誘導体が挙げられる。親ケタールにおいては脂肪アルコールであるアルコールを組み込むことが好ましい。ポリオールから誘導される好適なケタールは、環式または非環式ケタールであって、1種以上のケトンに誘導化できる。一般に、アルコールは、1個以

上のアルコール基を有する飽和、不飽和、線状または分枝アルキル、アルケニル、アルキルアリール、アルキルアルコキシレート誘導体であることができる。アルコールは、構造の一部としてアミン、アミド、エーテル、エステルなどの追加の官能性を有していてもよい。XおよびYは、単一OH基を含有する単純なアルコールまたは2個以上のOH基を含有するポリオールであることができる。

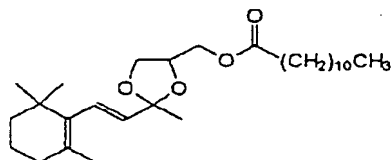
特定の好ましいプロフレグランスケタール化合物は、下記のものによって非限定的に例示される：ジ（フェニルエチル） α -ヨノンケタール、ジ（ドデシル） α -ヨノンケタール、ジ（フェニルヘキシル） β -ヨノンケタール、ジ（シトロネリル） γ -メチルヨノンケタール、ジ（テトラデシル） γ -メチルヨノンケタール、ジデシルメチル β -ナフチルケタール、ジオクタデシルcis ジャスモンケタール、ジゲラニルダマセノンケタール、ジ（cis-3-ヘキセニル）メチルジヒドロジャスモネートケタール、ジ（ドデシル）メチルジヒドロジャスモネートケタール、ジデシルベンジルアセトンケタール、ジ（2-エチルヘキシル）メチルアミルケタール、ジ（ドデシルオキシエチル）メチルアミルケタール、ジ（オクタデシル）カルボンケタール、およびジゲラニルゲラニルアセトンケタール。

ヘビーデューティー粒状洗剤組成物またはヘビーデューティー液体洗剤の場合には、好ましいケタールとしては、環式および非環式脂肪族ケタールが挙げられる。非環式脂肪族ケタールが、より好ましい。

ここで有用な他の特定のケタールとしては、下記のもので挙げられる。



は、メチルジヒドロジャスモネートおよび指摘の鎖長のジアルキルアミノプロパノジオールから誘導される。



は、 β -ヨノンと指摘の鎖長を有するグリセリル脂肪酸モノエステルとのケタールである。

本発明の変更は、アセタールまたはケタール（親アルコールはポリビニルアルコール、デンプン、単量体として三価または多価アルコールを組み込んだ合成共重合体などの重合体である）を配合した洗濯洗剤を包含する。

本発明の必須のプロフレグランス成分は、広範囲の量で使用できる。このように、プロフレグラントアセタール、ケタールまたはそれらの混合物は、本発明の洗剤組成物に約0.0001%～約10%、より好ましくは約0.001%～5%、一層好ましくは約0.01%～約1%の一般的範囲内の量で処方する。

プロフレグランスは、本発明の洗剤組成物の唯一のフレグランス成分として、または他のプロフレグランスとの組み合わせでおよび／または他のフレグランス物質、増量剤、固定剤、希釈剤などとの組み合わせで使用できる。例えば、プロフレグラント物質の脂肪トリグリセリドなどのロウ状物質への配合は、粒状洗濯洗剤、特に漂白剤を含むものの中の本プロフレグラント化合物の貯蔵安定性を更に改善することがある。液体またはゲル形の洗剤組成物においては、疎水性液体増量剤、希釈剤または固定剤は、乳濁液を調製するために使用できる（この乳濁液においては、プロフレグラント化合物は水相から隔てることによって更に安定化される）。このような安定化物質の非限定例としては、ジプロピレングリコール、ジエチルフタレートおよびアセチルトリエチルサイトレートが挙げられる。プロフレグラント物質を安定化するために使用できる疎水性香料成分が存在するのと全く同様に、香料安定化効果も有し且つプロフレグラント物質で処方できる洗浄成分も存在する。このような成分としては、脂肪酸アミン、自動皿洗い洗剤で常用されている低起泡性ロウ状非イオン物質などが挙げられる。一般に、プロフレグランスを本発明の洗剤組成物で他のフレグランス物質と一緒に使用する場合には、プロフレグランスは、他のフレグランス物質と別個に加えることが好ま

しい。

プロフレグランスの合成

アセタールおよびケタールは、通常の酸触媒作用、例えば、HClまたはp-トルエンスルホン酸、または担持スルホン酸触媒、例えば、アンバーリスト(AMBERLYST) 15™を使用して、アルデヒドまたはケトンとアルコール（またはジオール）との酸触媒反応によって製造できる。F. メスケンズのSynthesis, (7) 501 (1981) およびF. メスケンズのJannsen Chim Acta (1) 10 (1983) 参照。本発明のアセタールおよびケタールプロフレグランスの合成で有用な多くのアルデヒド、ケトンおよびアルコールは、強酸条件に感受性であり且つ望ましくない副反応を受けることがある。C. A. バントンのJ. Org. Chem. (44), 3238, (1978)、およびO. コート等のJ. Org. Chem. (51) 1310 (1986) 参照。また、 α , β -不飽和アルデヒドのアセタールは、酸触媒の不適当な選択下で二重結合の移行を受けることがあることが既知である。F. メスケンズのSynthesis, (7), 501, (1981) およびT. J. ルー等のJ. Org. Chem. (60), 2931, (1995) 参照。酸感受性物質の場合には、 pK_a 3~4を有する酸触媒は、アセタール（またはケタール）を製造するのに必要な反応性を維持しながら、二重結合移行を最小限にするために最も望ましい。例えば、ジゲラニルデカナールの合成においては、p-トルエンスルホン酸(pK_a)は、ゲラニオールとの望ましくない副反応を生ずる。クエン酸($pK_{a1}=3.1$, $pK_{a2}=4.8$, $pK_{a3}=6.4$)は、副反応なしにアセタールを生成するために使用できる。

ゲラニオールなどの酸感受性物質のアセタールおよびケタールを製造する際に副反応を回避する別の技術は、触媒としてチタンイソプロポキシド、三フッ化ホウ素エーテレートなどのマイルドなルイス酸を使用して、ジメチルアセタールまたはケタールと高分子量アルコールとのアセタール交換によるものである、

新規のプロフレグランス化合物

また、本発明は、新規のプロフレグランス化合物を包含する。これらは、プロフレグラントアセタール、およびケタールからなる群から選ばれると広く記載で

き、前記プロフレグラントアセタールまたはケタールの親アルデヒド、ケトン、またはアルコールの少なくとも1つはフレグランス化合物であり、前記プロフレグラント化合物は

(i) 分子量少なくとも約350、

(ii) CLogP 少なくとも約4 (好ましくは少なくとも約6、最も好ましくは少なくとも約10) (CLogP は前記プロフレグラント化合物のオクタノール/水分配係数の10を底とする対数である)、

(iii) プロフレグラント加水分解試験によってpH 0で測定した時の半減期60分未満

を有し、但し前記アセタールまたはケタールの前記親アルデヒド、ケトンまたはアルコールは

(a) C_6H_4 および C_6H_3 からなる群から選ばれる少なくとも1個の芳香族部分を含有するアルデヒド、ケトンおよびアルコール (前記親アルデヒドまたはケトンは分子量少なくとも125、好ましくは少なくとも140を有する)、

(b) $C_{11} \sim C_{20}$ 飽和、不飽和、芳香族または脂肪族、線状および分枝鎖アルコールおよび1~約30個のアルコキシ基を含有する前記アルコールのアルコキシレート (前記アルコキシ基はエトキシ、プロポキシ、ブトキシおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる) から選ばれるモノアルコール、

(c) ポリヒドロキシアアルコール、および

(d) それらの混合物

からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる。

これらの新規化合物用の親アルデヒドの例は、ヘキシルシンナムアルデヒド、

p-tert-ブシナール、フロラロゾン、シマール、フェニルプロパナール、アニスアルデヒド、バニリン、エチルバニリン、シトラール、エチルシトラール、シトロネラール、ヒドロキシシトロネラール、メチルオクチルアセトアルデヒド、メチルノニルアセトアルデヒド、オクタナール、デカナール、ラウリンアルデヒド、クリサンタール、トリプラール、ヘリオナール、イソシクロシトラール、メロナール、trans-4-デセナール、アドキサール、イソヘキセニルシクロヘキセ

ニルカルボキシアルデヒドである。

これらの新規化合物用の親ケトンの例は、ベンジルアセトン、 α -ヨノン、 β -ヨノン、 γ -メチルヨノン、イロン α 、メチルジヒドロジャスモネート、cis-ジャスモン、メチルアミルケトン、メチルヘプチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルノニルケトン、カルボン、ダマセノン、 α -ダマスコン、メチル β -ナフチルケトン、カシオン、メントンである。

これらの新規化合物用の一価アルコールの例は、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、オクタデカノール、フェニルエタノール、フェニルヘキサノール、9-デセノール、イソラウリルアルコール、オレイルアルコール、2-メチルウンデカノール、プロピレンオキシド3モルおよびエチレンオキシド3モルを有するデカノール、ブチレンオキシド4モルおよびエチレンオキシド5モルを有するドデカノール、プロピレンオキシド2モルを有するメタノール、N, N-ジヘキシルアミノプロパノール、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノールである。

追加の例としては、一価アルコール、例えば、セロソルブ (Cellosolve™)、カルビト (Carbitol™)、プロパゾール (Propasol™) (ユニオン・カーバイド)、およびネオドール™線状アルキルアルコキシレート (シェル)、タージトール (Tergitol) TMN™および15-S™分枝アルキルエトキシレート (ユニオン・カーバイド)、およびプルラファック (Plurafac™) 変性アルキルエトキシレ

ート (BASF) によって例証されるものの使用が挙げられる。

多価アルコールの例は、グリセロール、マンニトール、ソルビトールおよびグルコース、並びに置換多価アルコール、例えば、グリセロールラウレート、グリセロールモノオレエート、ソルビタンラウレート、ソルビタンオレエート、スクロースジオレエート、N-ドデシルグルコサミンおよびドデシルグルコースである。追加の例としては、C₁₀~C₁₈N-アルキルポリヒドロキシ脂肪酸アミドが挙げられる。WO第9, 206, 154号明細書参照。

試験法

CLogP の計算

本発明のプロフレグランスは、オクタノール／水分配係数Pによって特徴づけられる。プロフレグランスのオクタノール／水分配係数は、オクタノール中の平衡濃度と水中の平衡濃度との間の比率である。プロフレグランス化合物の分配係数は大きいので、より好都合には、10を底とする対数、 $\log P$ の形で与えられる。

多くの化合物の $\log P$ は、報告されている。例えば、デイライト・ケミカル・インフォメーション・システムズ・インコーポレーション（デイライトCIS）から入手できるポモナ（Pomona）92データベースは、元の文献に対する引用と一緒に多くのものを含む。

しかしながら、 $\log P$ 値は、最も好都合には、デイライトCISから入手できる「CLOGP」プログラムによって計算する。このプログラムは、ポモナ92データベースで入手できる時には実験的 $\log P$ 値も記載している。「計算された $\log P$ 」（CLogP）は、ハンシュおよびレオのフラグメントアプローチによって求める（A. レオ、Comprehensive Medicinal Chemistry、第4巻、C. ハンシュ、P. G. サメンズ、J. B. テイラーおよびC. A. ラムズデン編、第295頁、パーガモント・プレス、1990参照）。フラグメントアプローチは、化合物の化学構造に基づき且つ原子の数および種類、原子結合性、および化学結合を考慮す

る。物理化学的性質の最も信頼でき且つ広く使用されている推定値であるCLogP値は、プロフレグランスの選択において実験的 $\log P$ 値の代わりに使用できる。

加水分解半減期（ $t_{1/2}$ ）の測定

加水分解半減期は、プロフレグランス化合物が酸加水分解を受け且つそれによって酸条件への暴露時に1種以上のフレグランス成分を放出する容易さを測定するために使用される測定である。本発明のプロフレグランス化合物は、pH 0で記載の加水分解条件下で半減期60分未満を有する。好ましくは、本発明のプロフレグランスは、pH 2での半減期60分未満を有する。粒状洗剤の場合には、pH 0での半減期60分未満を有するものも有用であるが、より反応性のプロフレグランス、即ち、pH 2での半減期1分未満を有するものが、最も好適である。液体洗剤応用の場合には、pH 0での半減期60分未満およびpH

2での半減期1分超を有するプロフレグランスは、好ましくは、使用するべきである。

加水分解半減期は、カルボニル吸光度の出現を追うことによって30℃で90/10ジオキサン/水系中でUV/VIS分光法によって測定する。本発明のプロフレグランス化合物の疎水性のため、高いジオキサン/水比は、プロフレグランスの溶解度を保証するために必要とされる。使用する水のpHは、水性HClを使用することによって達成される。ジオキサン/水系中のプロフレグランスの濃度は、好都合な測定可能な吸光度変化を達成するように調整できる。

すべての測定は、石英製路長1cmのセルを使用するヒューレットパッカード8452Aダイオードアレー分光光度計を使用して行う。使用する材料としては、1,4-ジオキサンHPLC等級99.9% (シグマ-アルドリッチ)、1N HCl容量溶液 (J. T. ベーカー)、抵抗率18.2 MΩ cmでミリキュープラス (MilliQPlus) (ミリポア) で濾過された脱イオン水が挙げられる。pHは、pH 4およびpH 7 緩衝液で標準化されたオリオン (Orion) 230Aを使用

して測定する。1N HCl標準液は、pH 0条件の場合に直接使用される。pH 2条件の場合には、1N HClは、脱イオン水で希釈する。

プロフレグランスは、分析バランス [メットラー (Mettler) AE200] を使用して10.00 mlのメスフラスコに秤量して入れる。精度は、1/10 mgである。秤量された材料は、ジオキサン約8 mlに溶解する。プロフレグランスのジオキサン溶液と前記のように調製した酸水溶液との両方とも、水浴によって別個の容器中で30 ± 0.25℃の温度に予熱する。酸水溶液1.000 mlをエッペンドルフピペットによってプロフレグランス溶液に加える。その後、ジオキサンで10.00 mlのマークまで希釈する。酸の添加時に開始して、加水分解時間は、測定する。プロフレグランス溶液は、振とうによって30秒間混合し、溶液は石英セルに移す。プロフレグランス溶液の吸光度 (A_t) は、規則的な一連の時間間隔で追ひ、セルは測定間に前記温度で水浴に保つ。初期吸光度 (A_0) 測定は、90/10 v/vジオキサン/脱イオン水溶液中のプロフレグランスの等濃度を使用して行い、最終吸光度 (A_f) 測定は加水分解が完了した後に加水分解ブ

ロフレグランス溶液を使用して行う。加水分解を行う波長は、親アルデヒドまたはケトンの吸光度極大の波長で選ばれる。

反応半減期は、常法を使用して求める。観察された一次速度定数 (k_{obs}) は、下記の関数VS時間 (分) をプロットすることによって与えられる線の傾きによって求める：

$$\text{Ln} \left[(A_0 - A_f) / (A_t - A_f) \right]$$

(式中、前記関数は初期時間 (A_0) および最終時間 (A_f) での吸光度差/時間 t (A_t) および最終時間 (A_f) での吸光度差の比率の自然対数である)。

ここに定義のような半減期は、プロフレグランスの半分が加水分解するのに必要とされる時間であり、下記の関数

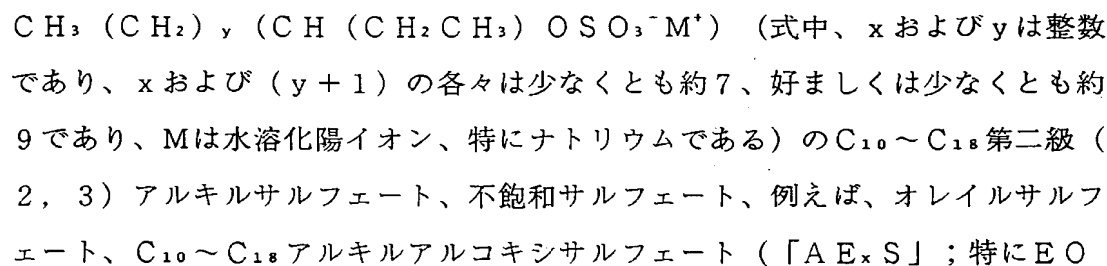
$$\text{Ln} (1/2) = -k_{obs} t_{1/2}$$

によって観察された速度定数 (k_{obs}) から求める。

通常の洗剤成分

1種以上のプロフレグランス化合物に加えて、本組成物は、クリーニング性能、クリーニングすべき基体の処理を助長するか高めるため、または洗剤組成物の美観を修正するための物質を含めて洗剤界面活性剤および場合によって1種以上の追加の洗剤成分 (例えば、香料、着色剤、染料など) を包含する。下記のもの、洗剤界面活性剤および他の洗剤成分の実例である。

洗剤界面活性剤—典型的には約0.5～約90重量%の量でここで有用な合成洗剤界面活性剤の非限定例としては、通常の $C_{11} \sim C_{18}$ アルキルベンゼンスルホネート (「LAS」) および第一級、分枝鎖およびランダム $C_{10} \sim C_{20}$ アルキルサルフェート (「AS」)、式



1～7エトキシサルフェート)、 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアルコキシカルボキシレート(特にEO1～5エトキシカルボキシレート)、 $C_{10} \sim C_{18}$ グリセロールエーテル、 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルポリグリコシドおよびそれらの対応硫酸化ポリグリコシド、および $C_{12} \sim C_{18}$ α -スルホン化脂肪酸エステルが挙げられる。所望ならば、通常の非イオン界面活性剤および両性界面活性剤、例えば、 $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルエトキシレート(「AE」)、例えば、いわゆる狭いピーク化アルキルエトキシレートおよび $C_6 \sim C_{12}$ アルキルフェノールアルコキシレート(特にエトキシレートおよび混合エトキシ/プロポキシレート)、 $C_{12} \sim C_{18}$ ベタイン

ンおよびスルホベタイン(「スルタイン」)、 $C_{10} \sim C_{18}$ アミノオキシドなども、全組成物に配合できる。 $C_{10} \sim C_{18}$ N-アルキルポリヒドロキシ脂肪酸アミドも、使用できる。典型的な例としては、 $C_{12} \sim C_{18}$ N-メチルグルカミドが挙げられる。WO第9,206,154号明細書参照。他の糖誘導界面活性剤としては、 $C_{10} \sim C_{18}$ N-(3-メトキシプロピル)グルカミドなどのN-アルコキシポリヒドロキシ脂肪酸アミドが挙げられる。N-プロピル $C_{12} \sim C_{18}$ グルカミドからN-ヘキシル $C_{12} \sim C_{18}$ グルカミドまでは、低起泡のために使用できる。通常の $C_{10} \sim C_{20}$ 石鹸も、使用してもよいが、合成洗剤が好ましい。高起泡が望まれるならば、分枝鎖 $C_{10} \sim C_{16}$ 石鹸は使用してもよい。陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤との混合物が、特に有用である。他の通常の有用な界面活性剤は、標準のテキストに記載されている。1972年5月23日発行のノリスの米国特許第3,664,961号明細書も参照。

合成洗剤のみを配合した好ましい組成物は、約0.5%～50%の洗剤量を有する。石鹸を含有する組成物は、好ましくは、石鹸約10%～約90%を含む。

本発明の洗剤組成物は、洗剤界面活性剤およびプロフレグランスのみからなることができるが、前記組成物は、好ましくは、洗剤製品で常用されている他の成分を含有する。

ビルダー—洗浄性ビルダーは、場合によって、鉱物硬度を制御するのを助長するために本組成物に配合できる。無機並びに有機ビルダーが使用できる。ビルダーは、典型的には、粒子汚れの除去を助長するために布地洗濯組成物で使用され

る。

ビルダーの量は、組成物の最終用途および所望の物理的形に応じて広く変化できる。存在する時には、組成物は、典型的にはビルダー少なくとも約1%を含むであろう。液体処方物は、典型的には洗浄性ビルダー約5～約50重量%、より典型的には約5～約30重量%を含む。粒状処方物は、典型的には洗浄性ビルダー

約10～約80重量%、より典型的には約15～約50重量%を含む。しかしながら、より少ないか多い量のビルダーは、排除することを意味しない。

無機または洗浄性ビルダーとしては、限定せずに、ホスフェートビルダー、例えば、ポリリン酸（トリポリホスフェート、ピロホスフェート、およびガラス状高分子メタホスフェートによって例証）、ホスホン酸、およびフィチン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩およびアルカノールアンモニウム塩、および無リンビルダー、例えば、シリケート、カーボネート（ビカーボネートおよびセスキカーボネートを含めて）、サルフェートおよびアルミノシリケートが挙げられる。しかしながら、非ホスフェートビルダーは、若干の場所で必要とされる。

ここで使用するのに好適な有機ビルダーとしては、ポリカルボキシレートビルダー、例えば、1967年3月7日発行のディールの米国特許第3,308,067号明細書、1979年3月13日発行のクラッチフィールド等の米国特許第4,144,226号明細書および1979年3月27日発行のクラッチフィールド等の米国特許第4,246,495号明細書に開示のものが挙げられる。

防汚剤

防汚剤は、望ましくは、本発明の洗濯洗剤で使用される。好適な防汚剤としては、J. J. シェイベルおよびE. P. ゴッセリンクに1990年11月6日発行の米国特許第4,968,451号明細書のもの（このようなエステルオリゴマーは、（a）アリアルアルコールをエトキシ化し、（b）（a）の生成物を2段エステル交換／オリゴマー化法においてジメチルテレフタレート（「DMT」）および1,2-プロピレングリコール（「PG」）と反応させ、（c）（b）の生成物を水中でメタ重亜硫酸ナトリウムと反応させることによって製造できる）、ゴッセリンク等に1987年12月8日発行の米国特許第4,711,730

号明細書の非イオン末端封鎖1, 2-プロピレン/ポリオキシエチレンテレフタレートポリエステル、例えば、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、

DMT、PGおよびポリ(エチレングリコール) (「PEG」) のエステル交換/オリゴマー化によって製造されるもの、ゴッセリンクに1988年1月26日発行の米国特許第4, 721, 580号明細書の部分および完全陰イオン末端封鎖オリゴマーエステル、例えば、エチレングリコール (「EG」)、PG、DMT、および3, 6-ジオキサー-8-ヒドロキシオクタンスルホン酸ナトリウムからのオリゴマー、ゴッセリンクに1987年10月27日発行の米国特許第4, 702, 857号明細書の非イオン封鎖ブロックポリエステルオリゴマー化合物、例えば、DMT、Me封鎖PEGおよびEGおよび/またはPG、またはDMT、EGおよび/またはPG、Me封鎖PEGおよびジメチル-5-スルホイソフタル酸ナトリウムの組み合わせから製造されるもの、およびマルドナド、ゴッセリンク等に1989年10月31日発行の米国特許第4, 877, 896号明細書の陰イオン(特にスルホアロイル)末端封鎖テレフタレートエステル(後者は洗濯製品と布地コンディショニング製品との両方で有用なSRAに特有であり、例はm-スルホ安息香酸-ナトリウム塩、PGおよびDMT(場合によっては好ましくは添加PEG、例えば、PEG3400を更に含む)から製造されるエステル組成物である)が挙げられる。別の好ましい防汚剤は、米国特許第5, 415, 807号明細書に記載のスルホン化末端封鎖型である。

他の任意成分

本組成物は、技術内で周知の他の成分、例えば、酵素、漂白剤、布地柔軟剤、染料移動抑制剤、抑泡剤、およびキレート化剤を含有できる。

本発明の洗剤組成物を定義する目的で、洗剤組成物のpHは、20℃の蒸留水中の洗剤組成物の1%濃度で測定するものである。本発明の洗剤組成物は、pH約7.1~約13、より典型的には液体洗剤の場合には約7.5~約9.5、粒状洗剤の場合には約8~約12を有する。

通常の香料物質有無で洗剤を有する処方物

本発明のプロフレグランスは、単独で使用でき且つ必須の洗剤成分、最も特に界面活性剤と単純に混合できるが、望ましくは、(a) 1種以上の合成洗剤を含む無フレグランス洗剤ベース、(b) 本発明に係る1種以上のプロフレグラントアセタールまたはケタールおよび(c) 完全に処方されたフレグランスを組み合わせる3部分処方物に合わせることもできる。後者は、望ましい包装中および使用中(洗浄時間)フレグランスを与える一方、プロフレグランスは長期フレグランスを洗濯された布類布地に与える。

本洗剤を処方する際に、完全に処方されたフレグランスは、天然または合成起源の多数の既知の芳香剤成分を使用して製造できる。天然原料の範囲は、容易に揮発性の成分だけではなく、中位に揮発性の成分およびわずかに揮発性の成分を包含でき且つ合成物のものとしては、下記の例示の編纂物から明らかであるように、实际的にすべての種類のフレグラント物質からの代表物が挙げることができる：天然産物、例えば、トリーモスアブソリュート (tree moss absolute)、バジル油、柑橘果物油 (例えば、ベルガモット油、マンダリン油など)、マスチックスアブソリュート、ミルトル油、パルマローザ油、パッチュリ油、ペチグレン油パラグアイ、ニガヨモギ油、アルコール類、例えば、ファルネソール、ゲラニオール、リナロール、ネロール、フェニルエチルアルコール、ロジノール、ケイ皮アルコール、アルデヒド類、例えば、シトラール、ヘリオナール (Helional™)、 α -ヘキシルシンナムアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール、リリアル (Lilial™) (p-tert-ブチル- α -メチルジヒドロシンナムアルデヒド)、メチルノニルアセトアルデヒド、ケトン類、例えば、アリルヨノン、 α -ヨノン、 β -ヨノン、イソルアルデイン (イソメチル- α -ヨノン)、メチルヨノン、エステル類、例えば、フェノキシ酢酸アリル、サリチル酸ベンジル、プロピオン酸シンナミル、酢酸シトロネリル、エトキソール酸シトロネリル、酢酸デシル、酢

酸ジメチルベンジルカルビニル、酪酸ジメチルベンジルカルビニル、アセト酢酸エチル、アセチル酢酸エチル、イソ酪酸ヘキセニル、酢酸リナリル、メチルジヒドロジャスモネート、酢酸スチラリル、酢酸ベチベリルなど、ラクトン類、例えば、 γ -ウンデカラクトン、香料でしばしば使用されている各種の成分、例えば

、ムスクエトン、インドール、p-メンタン-8-チオール-3-オン、およびメチルオイゲノール。同様に、技術上既知の通常フレグランスアセタールまたはケタールは、本組成物に通常のように処方される香料(c)の任意成分として添加できる。このような通常フレグランスアセタールおよびケタールとしては、周知のメチルおよびエチルアセタールおよびケタール、並びにベンゾアルデヒドをベースとするアセタールまたはケタール、フェニルエチル部分を含むもの、またはより最近開発された特製品、例えば、「オキソテトラリンおよびオキソインダンのアセタールおよびケタール」なる米国特許に記載のものが挙げられる。ジボダン・コーポレーションに譲渡の1992年1月28日発行の米国特許第5,084,440号明細書参照。勿論、他の最近の合成特製品は、完全に処方された洗剤のための香料組成物に配合できる。これらとしては、ジボダンに譲渡の1994年7月26日発行の米国特許第5,332,725号明細書に記載のようなアルキル置換オキソテトラリンおよびオキソインダンのエノールエーテル、またはジボダンに譲渡の1991年12月9日発行の米国特許第5,264,615号明細書に記載のようなシッフ塩基が挙げられる。プロフレグランス物質は本発明の洗剤組成物に通常フレグランスとは別個に加えることが好ましい。

他の特殊目的フレグランス送達化合物を有する処方物

本発明に係る洗剤は、場合によって、所望ならば、フレグランスの直接性を高める能力を有する他の既知の化合物を更に含有してもよい。このような化合物としては、限定するものではないが、1977年10月25日発行、ホフマン・ラ・ロチに譲渡の米国特許第4,055,634号明細書に開示のようなイソブチ

ルアルミニウムジフェラニレートなどのアルミニウムアルコキシド、または既知のチタネートおよびジルコネートエステルまたはフレグランス物質のオリゴエステル、例えば、1976年3月30日発行のジャガーズ等の米国特許第3,947,574号明細書および1973年12月18日発行のジャガーズの米国特許第3,779,932号明細書に開示のものが挙げられる。このような有機アルミニウム、有機チタンまたは有機亜鉛誘導体を使用する時には、本処方物に技術上既知の量で配合してもよい。

使用法

方法の観点においては、本発明は、

(a) 表面を

(i) アセタール、ケタール、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるプロフレグランス化合物（該プロフレグランス化合物は

(1) 分子量少なくとも約350、

(2) ClogP 少なくとも約4 (ClogP は前記プロフレグランス化合物のオクタノール／水分配係数の10を底とする対数である)、および

(3) プロフレグランス加水分解試験によって pH 0で測定した時の半減期60分未満

を有する)、および

(ii) 洗剤界面活性剤

を含む洗剤組成物の水溶液（前記洗剤組成物は20℃の蒸留水中の1%溶液として測定した時の pH 少なくとも7.1を有する）中で洗浄し、

(b) その後、前記表面を pH の減少のためにさらすことを特徴とする残留フレグランスを洗浄表面に送達する方法と記載できる。

例

例1

酸触媒作用によるジデシルアニスアルデヒドアセタールの製造

ディーンースタークトラップおよび冷却器を備えた500mlの1口丸底フラスコにおいて窒素雰囲気下で、アニスアルデヒド（21.3g、0.156モル）、デカノール（98.8g、0.627モル、4eq）、および p -トルエンスルホン酸（0.30g、1モル%）をトルエン150mlに溶解し、出発アルデヒドが完全に消費されるまで、還流させる。冷却時に、反応混合物を飽和炭酸ナトリウムで3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧下に除去し、未反応親化合物を60～80℃、0.4mmHgでの電球-電球蒸留下で除去して、褐色の油48.1g（71%）を生成する。次いで、アセタールを酢酸エチル4%／トリエチルアミン1%／石油エーテルで溶離する230～400メッシ

ユ60Aシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーによって更に精製して、黄色の油(43.2g、収率64%)を生成する。pH 0での $t_{1/2}$ は、1分未満である。CLogP は、11.09である。

例2

アセタール交換を使用してのジゲラニルシトラールアセタールの製造

短路蒸留装置を備えた500mlの1口丸底フラスコにおいて窒素雰囲気下で、シトラールジメチルアセタール(41.0g、0.21モル)、ゲラニオール(100g、0.65モル、3.2eq) およびチタンイソプロポキシド(3.0g、5モル%)をトルエン200mlに溶解し、還流させる。トルエンを反応混合物からメタノールを共沸的に除去するための手段として留去する。トルエンの6つの150ml部分を反応混合物に加え、TLCが反応が完了したことを示すまで、10時間かけて留去する。残りのトルエンを減圧下に除去し、未反応親化合物を65~85℃、0.4mmHgでの電球-電球蒸留によって除去して、黄褐色の油を

生成する。次いで、生成物を、酢酸エチル2%/トリエチルアミン1%/石油エーテルで溶離する230~400メッシュユ60Aシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーによって更に精製して、黄色の油(59g、収率67%)を生成する。pH 0での $t_{1/2}$ は、1分未満である。CLogP は、9.75である。

例3

酸触媒作用によるジデシルベンジルアセトンケタールの製造

ディーン-スタークトラップおよび冷却器を備えた500mlの1口丸底フラスコにおいて窒素雰囲気下で、ベンジルアセトン(13.1g、0.088モル)、デカノール(51.7g、0.33モル)、およびp-トルエンスルホン酸をトルエン100mlに溶解し、還流させる。24時間後、水をディーン-スタークトラップから除去し、トラップに3A活性モレキュラーシーブ(J. T. ベーカー)を充填する。反応混合物を追加の24時間還流する。冷却後に、反応混合物を飽和炭酸ナトリウムで3回洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥する。トルエンを減圧下に除去した後、未反応親化合物を65~85℃、0.4mmHgでの電球-電球蒸留で除去して、黄色の油(15.8g、収率38%)を生成する。

pH 0での $t_{1/2}$ は、1分未満である。CLogP は、11.65である。

例4

酸触媒作用によるジゲラニルデカノールアセタールの製造

ディーンースタークトラップおよび冷却器を備えた11の1口丸底フラスコにおいて窒素雰囲気下で、デカノール（50 g、32モル）、ゲラニオール（197.4 g、1.28モル、4 eq）および無水クエン酸（6.14 g、0.032モル）をトルエン320 mlに溶解し、24時間還流させる。冷却時に、反応混合物を飽和炭酸ナトリウムで3回洗浄した後、硫酸マグネシウム上で乾燥する。溶媒を減圧下に除去し、過剰のゲラニオールを60～80℃、0.1 mmHgでの電球-電球蒸留で除去して、透明な黄色の油（132.1 g、収率92%）

を与える。pH 0での $t_{1/2}$ は、44分である。CLogP は、11.66である。

例5

ジゲラニルシトラールアセタールからゲラニオールを放出する粒状洗濯組成物

例2のプロフレグランス	1.0%
C ₁₁ ～C ₁₃ ドデシルベンゼンスルホネート	21.0%
C ₁₂ ～C ₁₃ アルキルエトキシレートEO1～8	1.2%
トリポリリン酸ナトリウム	35.0%
ゼオライトNa4A	14.0%
ケイ酸ナトリウム比率2.0	2.0%
炭酸ナトリウム	23.4%
酵素（ノボからのサビナーゼ TM および／またはリポラーゼ TM ）	1.4%
カルボキシメチルセルロース	0.3%
陰イオン防汚剤*	0.3%
増白剤	0.2%
シリコーン抑泡剤**	0.2%
香料***	0.3%
硫酸ナトリウム	0.5%

水分

残部

* 米国特許第4, 968, 451号明細書参照。

* * ダウ・コーニング・コーポレーションから入手できる市販物質

* * * 下記の処方を有する香料組成物：

サリチル酸ベンジル	20%
エチレンブラシレート	20%
ガラキソライド (安息香酸ベンジル中の50%溶液)	20%
ヘキシルケイ皮アルデヒド	20%
テトラヒドロリナロール	20%
	<hr/> 100%

例6

ジデシルアニスアルデヒドアセタールからアニスアルデヒドを放出する粒状洗濯洗剤

例1のプロフレグランス	1.0%
直鎖ドデシルベンゼンスルホネート	21.0%
ネオドール23-6.5 非イオン界面活性剤	1.2%
トリポリリン酸ナトリウム	35.0%
ゼオライト4A	14.0%
ケイ酸ナトリウム比率2.0	2.0%
炭酸ナトリウム	23.4%
酵素 (ノボからのサビナーゼ TM および/またはリポラーゼ TM)	1.5%
カルボキシメチルセルロース	0.3%
陰イオン防汚剤*	0.3%
増白剤	0.2%
シリコーン抑泡剤* * (例5の脚注参照)	0.2%
香料* * * (例5の脚注参照)	0.3%
硫酸ナトリウム	0.5%
水分	残部

★ 米国特許第4, 968, 451号明細書参照。

例7

通常のケタールフレグランス成分を有する完全に処方された香料組成物とプロフレグランスとを含む洗濯洗剤

洗濯洗剤組成物は、香料およびプロフレグランスを配合しない以外は例6に従って洗濯洗剤98gを秤量し、前記組成物に次の通り第一プレミックスと通常のケタール（ここに定義のような必須のプロフレグランスには係わらない）との混合物からなるフラワリーウッディ型の香料2gを混合することによって調製する。

第一プレミックス：

ベルガモット油	7.5
リナロール	4.0
フェニルエチルアルコール	4.0
酢酸ベンジル	2.0
シトロネロール	0.5
ヘジオン TM (a)	10.0
リラル TM (b)	4.0
ヒドロキシシトロネラル	2.5
DPG中のローズオキサイド1 (c) 10%	2.5
ヘキシルケイ皮アルデヒド、 α	7.5
インドネシア産パッチュリ油	4.0
イソイー TM (b)	2.0
酢酸ベチベリル	2.0
ブラーマノール TM F (c)	2.0
サリチル酸ベンジル	2.0
サリチル酸cis-3-ヘキセニル	1.0
セドラムバー TM (b)	1.0

ムスクキシレン	1.0
D P G中のインドール10%	0.5
オポバナクスのエキス	0.5
D P G中のオークモス50%のエキス	5.0
(a) フィルメニツヒ	
(b) I F F	
(c) ドラゴコ	

第一プレミックスの合計重量部 68.0

第一香料プレミックスは、それに5 a / 5 b (80 : 20) (5 aは5-エチレンジオキシ-3-β-H-イソロンギホランであり、5 bは5-エチレンジオキシ-3-α-H-イソロンギホランであり、これらの2つの化合物は本発明に係わるものではない通常の香料ケタールであり、それらの合成法はドラゴコに譲渡されブルンケおよびシャットコウスキーに1995年6月20日発行の米国特許第5,426,095号明細書「環式イソロンギホラノンケタール、それらの製法および応用」に記載されている) 32重量部を加えることによって修正する。

例2に係るプロフレグランス1.0gを香料を含まない粉末状洗剤組成物に入れる。最後に、前記香料組成物約1.5gを洗剤とプロフレグランスとの混合物上に噴霧して、フレグランス入りプロフレグランス入り洗濯洗剤組成物を完成する。前記組成物は、フローラルーウディ特性を有し且つそれで洗浄された布類布地上に改善された持続性かおりを残す。

例8

プロフレグランスを含む洗濯固形物の形を有する洗剤

例1のプロフレグランス	1.0%
タロー石鹼*** / ココ石鹼混合物 (80 : 20)	44.0%
直鎖ドデシルベンゼンスルホネート	12.0%
トリポリリン酸ナトリウム	6.0%
炭酸ナトリウム	8.0%

硫酸ナトリウム	0.5%
タルク	9.0%
香料***	0.2%
水分	残部

* ヨウ素価 = 40

*** 例5の脚注参照

例9

プロフレグランスを含む液体洗剤

例1のプロフレグランス	1.0%
C ₁₂ ~C ₁₅ アルコールエトキシレートE2.5硫酸ナトリウム	18.0%
ネオドール23-9非イオン界面活性剤	2.0%
C ₁₂ アルキルN-メチルグルカミド	5.0%
クメンスルホン酸ナトリウム	3.0%
クエン酸	3.0%
脂肪酸(C ₁₂ ~C ₁₄)	2.0%
ホウ酸	3.5%
水酸化ナトリウム	2.8%
エトキシ化テトラエチレンペンタイミン	1.2%
防汚重合体	0.15%
1,2-プロパンジオール	8.0%
エタノール	3.6%
モノエタノールアミン	1.1%
微量成分*	1.80%
水	残部

* 微量成分は増白剤および酵素を包含する。

記載された例は本発明を例示するものであるが、当業者は、その変形が十分に本発明の範囲内であることを認識できるであろう。このような変形の1つにおいては、実施者は、例えば、pH 0での $t_{1/2}$ 1分未満のプロフレグランスを選

ぶことによって、本発明の利点を依然として得ようとしながら、分子量を最小限にすることができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No. PCT/JP 96/04060		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C1103/50 C07C43/30 A61K7/46 C11B9/00		
According to (international Patent Classification (IPC)) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C110 C11B A61K C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 500 154 (D. R. BACON ET AL) 19 March 1996 see column 2, line 10 - column 7, line 26 see column 25, line 44 - column 30, line 21	1,12,14, 15
X	US,A,5 500 138 (D. R. BACON ET AL) 19 March 1996 see column 2, line 1 - column 2, line 51 see column 7, line 40 - column 10, line 43 see column 2, line 55 - column 3, line 55	12
A	see column 25, line 41 - column 26, line 32; examples X-XI	1-5,11, 14
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 December 1996		Date of mailing of the international search report 10.12.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Doolan, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.
PCT/us 96/04060

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,2 448 660 (W. J. CROXALL ET AL) 7 September 1948 see column 1, line 1 - column 2, line 29; example 9 ---	12
X	US,A,2 668 862 (W. E. PRICE JR.) 9 February 1954 see column 1, line 1 - column 2, line 29; example 1 ---	12
X	US,A,2 490 337 (W. J. CROXALL ET AL) 6 December 1949 see column 1, line 1 - column 2, line 2; example 1 ---	12
X	JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. vol. 49, June 1972. pages 376-377, XP000611903 E. S. ROTHMAN ET AL: "Enol Esters XVI: Enol Esters in Synthesis " see the whole document ---	12
X	JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. vol. 38, May 1961. pages 241-243, XP000611904 W.J. DEJARLAIS ET AL: "Preparation of Some Ethyl Higher-Alkyl Acetals and Their Conversion to Vinyl Ethers" see the whole document -----	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1. Information on patent family members

Internat. Application No.

PCT/US 96/04060

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5500154	19-03-96	WO-A- 9612786	02-05-96
US-A-5500138	19-03-96	AU-A- 3832195	15-05-96
		WO-A- 9612785	02-05-96
US-A-2448660	07-09-48	NONE	
US-A-2668862		NONE	
US-A-2490337		NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN

(72)発明者 ナ, ヘンリー チェン

アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、
ジェイン、コート、9892

(72)発明者 バン, ロバート ヤーリン

兵庫県神戸市東灘区向洋町中5丁目15番
2503号

(72)発明者 シビック, マーク ロバート

アメリカ合衆国オハイオ州、フェアフィールド、クラブハウス、レイン、40 (アパートメント エフ)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.